

(7)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro


**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B22F 3/02		A1 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/25205 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. November 1994 (10.11.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00072 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Januar 1994 (12.01.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 14 694.5 4. Mai 1993 (04.05.93) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TRUEBENBACH, Peter [DE/DE]; Lindenstrasse 18, D-67065 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Patentabteilung ZDX - C6, D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(54) Title: METHOD OF PRODUCING SINTERED ARTICLES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SINTERFORMTEILEN (57) Abstract <p>The invention concerns the production of sintered articles by forming a mixture of a sinterable ceramic or metal powder plus polyoxymethylene or a copolymer containing predominant proportions of oxymethylene units as binder to give a green compact, removing the binder by treatment with a gaseous acid and sintering. In order to remove the binder, an acid is used which is a solid at room temperature and sublimes or melts and evaporates at higher temperatures.</p> (57) Zusammenfassung <p>Herstellung von Sinterformteilen durch Verformen eines Gemisches aus einem sinterbaren keramischen oder metallischen Pulver und Polyoxymethylen oder eines Copolymerisates mit überwiegenden Anteilen an Oxymethyleneinheiten als Bindemittel zu einem Grünkörper, Entfernen des Bindemittels durch Behandlung mit einer gasförmigen Säure und Sintern, indem man zur Entfernung des Bindemittels eine Säure verwendet, die bei Raumtemperatur fest ist und bei höheren Temperaturen sublimiert oder schmilzt und verdampft.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikamische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Sinterformteilen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Sinterformteilen durch Verformen eines Gemisches aus einem sinterbaren keramischen oder metallischen Pulver und Polyoxymethylen oder eines Copolymerisates mit überwiegenden Anteilen an Oxymethyleneinheiten als Bindemittel zu einem Grünkörper, Entfernen des Bindemittels durch Behandlung mit einer gasförmigen Säure und Sintern.

In der EP-A-413 231 ist ein Verfahren zur Herstellung von anorganischen Sinterformteilen beschrieben. Gemäß dieser Lehre werden sogenannte Grünkörper aus sinterbaren Pulvern und Polyoxymethylen als Bindemittel durch Spritzguß oder Strangpressen geformt. Das Bindemittel wird aus diesen Grüntüpfeln durch Behandlung mit einer gasförmigen Säure oder gasförmigen Bortrifluorid, vorzugsweise in einem inerten Trägergasstrom, entfernt, und die so erhaltenen Teile werden gesintert.

Aus der älteren Anmeldung P 42354293 ist ein weiter entwickeltes Verfahren zur Herstellung von Sinterformteilen bekannt, bei dem die Entfernung des Bindemittels Polyoxymethylen bei einem gegenüber Normaldruck verminderterem Druck und somit ohne Verwendung eines Trägergases durchgeführt wird.

Beiden Verfahren gemeinsam ist die Art der zu verwendenden Säuren zur Entfernung des Bindemittels. Als solche sind bei Raumtemperatur gasförmige oder flüssige Säuren wie beispielsweise Halogenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff oder Salpetersäure, Schwefelsäure, Ameisensäure und Essigsäure genannt. Diese Säuren verbleiben jedoch in der Gasphase und wirken korrodierend auf alle Apparateiteile, die mit dieser Gasphase in Berührung kommen, oder sie bilden flüssige Filme, die ebenfalls korrosiv wirken. Außerdem sind diese Säuren nicht ohne weiteres zu entsorgen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Mängeln abzuheften.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Sinterformteilen durch Verformen eines Gemisches aus einem sinterbaren keramischen oder metallischen Pulver und Polyoxymethylen oder eines Copolymerisates mit überwiegenden Anteilen an Oxymethyleneinheiten als Bindemittel zu einem Grünkörper, Entfernen des Bindemittels durch Behandlung mit einer gasförmigen Säure und Sintern gefunden, wel-

2

ches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zur Entfernung des Bindemittels eine Säure verwendet, die bei Raumtemperatur fest ist und bei höheren Temperaturen sublimiert oder schmilzt und verdampft.

5

Als sinterbare Pulver für das erfindungsgemäße Verfahren kommen oxidische, keramische Pulver wie Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2TiO_5 oder $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ als keramischer Supraleiter in Betracht. Weiterhin eignen sich oxidfreie, keramische Pulver wie Si_3N_4 , SiC ,

10 BN , B_4C , AlN , TiC , TiN , TaC und WC .

Als Metallpulver seien beispielsweise Pulver von Fe , Al , Cu , Nb , Ti , Mn , V , Ni , Cr , Co , Mo , W und Si genannt. Die Metallpulver können ebenso in Form von Legierungen eingesetzt werden, bei-
15 spielsweise als intermetallische Phasen wie TiAl , Ti_3Al und Ni_3Al . Außerdem kommen Graphit oder Ruß in Betracht. Selbstverständlich können auch Mischungen der genannten Materialien verwendet werden.

20 Die Korngröße der Pulver liegt in der Regel bei $0,005 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$, vorzugsweise $0,1 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $0,2 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Bindemittel bestehen aus Poly-
25 oxymethylen, das vorteilhaft eine Molmasse von 10.000 bis 500.000 aufweist. Neben Homopolymerisaten von Formaldehyd oder Trioxan eignen sich auch Copolymerisate aus Trioxan mit z.B. cyclischen Ethern wie Ethylenoxid und 1,3-Dioxolan oder Formalen wie Butan-
diolformal, wobei die Mengen der Comonomeren im allgemeinen bei 1
30 bis 4 Gew.-% der Polymeren liegen.

Üblicherweise enthalten die zu verformenden Massen neben dem Bindemittel 40 bis 70 Vol-% des sinterbaren Pulvers. Weiterhin können den Massen anorganische Fasern oder Whisker aus beispiele-
35 weise Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 oder C zugesetzt werden. Außerdem können sie Hilfsmittel wie Dispergatoren, Schmiermittel wie Polyethylenglykol oder Stearinsäure oder weitere thermoplastische Bindemittel wie Polyethylen, Polymethylmethacrylat oder Polyethylenoxid enthalten.

40

Die Menge an Hilfsmittel liegt in der Regel zwischen 0,1 und 12 Gew.-% der Gesamtmasse.

45

3

Nach Vermischen aller Komponenten, z.B. in einem Kneter oder Extruder, werden die Massen verformt, z.B. durch Spritzguß in den hierfür üblichen Schnecken- oder Kolbenspritzgußmaschinen bei Temperaturen von 160 bis 200°C und Drücken von 500 bis 2000 bar.

5

Die so erhaltenen Grünkörper werden mit Säuren behandelt, wobei das Bindemittel Polyoxymethylen zu gasförmigen Produkten wie überwiegend Formaldehyd, abgebaut wird. Die gasförmigen Abbauprodukte werden üblicherweise aus der Reaktionszone abgezogen.

10

Als erfindungsgemäß zu verwendende Säuren eignen sich solche, die bei Raumtemperatur fest sind und bei höheren Temperaturen sublimieren oder schmelzen und verdampfen, darunter vorzugsweise solche mit einem Sublimations- oder Schmelzpunkt zwischen 25°C und

15 200°C.

Besonders bevorzugt sind wasserfreie Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat. Weiterhin eignet sich Glyoxalsäure. Außerdem kommen Benzolsulfonsäure, die Naphthalinsulfosäuren und Maleinsäure 20 oder Gemische dieser Säuren in Betracht. Diese können sowohl für sich allein oder auch zusammen mit einem Trägergas wie Luft, Stickstoff oder einem Edelgas bei der Entbinderung eingesetzt werden.

25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Säuren gelangen bei der Entbinderungstemperatur zunächst in die Gasphase, wirken von hier aus auf das Bindemittel ein und desublimieren oder erstarrten nach Abkühlung an den Wandungen der Entbinderungsvorrichtung. In einem anschließenden Entbinderungsvorgang gelangen sie wieder in die 30 Gasphase, d.h. die Säure verläßt die Vorrichtung praktisch nicht. Hierin liegt eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Zur Erleichterung der Dosierung kann es zweckmäßig sein, die 35 obengenannten Säuren als Lösung in polaren Lösungsmitteln, vorzugsweise mit Siedepunkten unter 200°C, einzusetzen. Als solche kommen vor allem Aceton, Dioxan, Ethanol und Acetonitril in Betracht.

40 Die Temperatur bei der Bindemittelentfernung beträgt im allgemeinen 100 bis 160°C, wobei es bevorzugt ist, unter der Erweichungstemperatur des Bindemittels zu arbeiten.

Man kann die Entbinderung bei Normaldruck oder verminderter Druck 45 vornehmen. Die bevorzugte Durchführung bei Normaldruck wird insbesondere in einem Trägergas wie vor allem Stickstoff vorgenom-

4

men. Bei vermindertem Druck kann man zweckmäßigerweise auf das Trägergas verzichten.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß die zu verwendenden Säuren aufgrund ihrer bei Raumtemperatur festen Form problemlos transportiert und dosiert werden können und keinerlei besonderer Sicherheitsvorkehrungen bedürfen.

Ein weiterer Vorteil ist, daß Grünkörper aus oxidationsempfindlichen Sintermaterialien wie WC/Co und Cu problemlos entbindert werden können.

Beispiele

15 Beispiel 1

Die in der Tabelle aufgeführten Pulver Nr. 1 bis 8 der durchschnittlichen Korngrößen KG wurden in den angegebenen Mengen mit einem Polyoxymethylencopolymer aus Trioxan und 2 Gew.-% Butandiolformal mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 150.000 sowie mit 2 Gew.-% Polyethylen (Nr. 1 bis 3) oder mit 2 Gew.-% Polyethylenglykol (Nr. 4 bis 8) mit einem Molekulargewicht von 800 als Schmiermittel verknetet und durch Spritzguß zu Stäben der Abmessungen 5 x 7 x 65 mm³ verarbeitet.

Erfindungsgemäß wurden diese Stäbe bei 135°C unter Normaldruck mit 150 g wasserfreier Oxalsäure und 500 l/h Stickstoff als Trägergas für die Dauer von 6 Stunden in einem 50 l-Ofen zum Binderabbau behandelt. Der Gewichtsverlust an wasserfreier Oxalsäure betrug 30 85 g.

Die so hergestellten Stäbe zeigten keine Oxidation der Oberflächen, waren frei von Rissen und wiesen nach dem Sintern bei den Sintertemperaturen T_s die in der Tabelle angegebenen Sinterdichten 35 D_s auf.

Beispiel 2

Die nach Beispiel 1 hergestellten Al₂O₃-Stäbe (Nr. 4) wurden 40 erfundungsgemäß bei 130°C und 50 mbar mit 40 g Oxalsäuredihydrat für die Dauer von 6 Stunden in einem 3 l-Ofen zum Binderabbau behandelt. Nach der Entbinderung waren 27 g Oxalsäuredihydrat wegsublimiert.

5

Der Gewichtsverlust der so hergestellten Stäbe betrug 19,2 %. Nach dem Sintern bei 1600°C an der Luft wiesen sie eine Sinterdichte von 3,89 g/cm³ auf.

5 Beispiel 3

Die nach Beispiel 1 hergestellten Al₂O₃-Stäbe (Nr. 4) wurden erfindungsgemäß bei 135°C und 100 mbar mit 20 g Benzolsulfonsäure und 200 l/h Stickstoff als Trägergas für die Dauer von 8 Stunden 10 zum Binderabbau behandelt. Nach der Entbinderung war die Benzolsulfonsäure vollständig verdampft.

Der Gewichtsverlust der so hergestellten Stäbe betrug 19,3 %. Nach dem Sintern bei 1600°C an der Luft betrug die Sinterdichte 15 3,90 g/cm³.

20**25****30****35****40****45**

Tabelle

Nr.	Pulver	KG [µm]	POM [g]	BDF [g]	PE [g]	PEG [g]	GV _{th} [%]	GV _E [%]	T _s [°C]	D _s [g/cm ³]	D _{th} [g/cm ³]
1	2000 g Fe	3,5	198	4	4	-	9,0	9,0	1280	7,64	7,86
2	1960 g Fe 40 g Ni	3,5 7,0	198	4	44	-	9,0	8,9	1280	7,65	7,90
3	4500 g WC 500 g Co	0,8 2,5	311	6	106	-	5,9	5,9	1500	14,0	14,5
4	1000 g Al ₂ O ₃	0,7	239	5	-	25	19,3	19,2	1600	3,90	3,97
5	1000 g ZrO ₂	0,4	195	4	-	24	16,3	16,3	1500	6,05	6,08
6	976 g SiC 4 g B 20 g C	0,4 0,8 0,025	394	8	-	28	28,1	20,0	2150	3,10	3,22
7	930 g Si ₃ N ₄ 50 g Y ₂ O ₃ 20 g Al ₂ O ₃	0,7 0,4 0,7	325	7	-	27	24,4	24,5	1850	3,19	3,25
8	840 g Si 80 g Y ₂ O ₃ 80 g Al ₂ O ₃	2,0 0,4 0,7	426	9	-	29	29,7	29,7	1750	3,23	3,33

KG : Körngröße

POM : Polyoxymethylen

BDF : Butandiolformal

PE : Polyethylen

PEG : Polyethylenglykol

T_s : SintertemperaturD_s : SinterdichteD_{th} : theor. SinterdichteGV_{th} : theor. Gewichtsverlust beim EntbindernGV_E : Gewichtsverlust bei der EntbindierungT_s : SinterdichteD_s : SinterdichteD_{th} : theor. Sinterdichte

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Sinterformteilen durch Verformen eines Gemisches aus einem sinterbaren keramischen oder metallischen Pulver und Polyoxymethylen oder eines Copolymerisates mit überwiegenden Anteilen an Oxymethyleneinheiten als Bindemittel zu einem Grünkörper, Entfernen des Bindemittels durch Behandlung mit einer gasförmigen Säure und Sintern, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Entfernung des Bindemittels eine Säure verwendet, die bei Raumtemperatur fest ist und bei höheren Temperaturen sublimiert oder schmilzt und verdampft.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Entfernung des Bindemittels Säuren mit einem Sublimations- oder Schmelzpunkt zwischen 25°C und 200°C verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Entfernung des Bindemittels wasserfreie Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entfernung des Bindemittels bei Normaldruck oder verminderter Druck durchführt.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 94/00072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B 22 F 3/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B 22 F 3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A1, 4 021 739 (BASF AG) 09 January 1992 (09.01.92), Claims 1,5,6. --	1,2,4
A	DE, A1, 4 007 345 (BASF AG) 12 September 1991 (12.09.91), Claims 1,3,6. --	1,2,4
A	DE, A1, 3 935 276 (BASF AG) 25 April 1991 (25.04.91), Claims 1,4,5. --	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
31 March 1994 (31.03.94)	29 April 1994 (29.04.94)	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatc

Aktenzeichen

PCT/EP 94/00072

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
B 22 F 3/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

B 22 F 3/00

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE, A1, 4 021 739 (BASF AG) 09 Januar 1992 (09.01.92), Ansprüche 1,5,6. --	1,2,4
A	DE, A1, 4 007 345 (BASF AG) 12 September 1991 (12.09.91), Ansprüche 1,3,6. --	1,2,4
A	DE, A1, 3 935 276 (BASF AG) 25 April 1991 (25.04.91), Ansprüche 1,4,5. --	1-4

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

 Siehe Anhang Patentsfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentsfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31 März 1994

Absendeadatum des internationalen Recherchenberichts

29.04.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

BRUS e.h.

ANHANG

zum internationalen Recherchenbericht über die internationale Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search Report to the International Patent Application No.

PCT/EP 94/00072 SAE 84403

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Unter-richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Office is in no way liable for these particulars which are given merely for the purpose of information.

au rapport de recherche international relatif à la demande de brevet international n°

ANNEXE

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents de brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Les renseignements fournis sont donnés à titre indica-tif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
DE A1 4021739	09-01-92	EP A2 465940 EP A3 465940 JP A2 4247802	15-01-92 27-05-92 03-09-92
DE A1 4007345	12-09-91	EP A2 446708 EP A3 446708 JP A2 5098306 US A 5198489	18-09-91 25-09-91 20-04-93 30-03-93
DE A1 3935276	25-04-91	DE CO 59004400 EP A2 424739 EP A3 424739 EP B1 424739 JP A2 3146479 US A 5188782 DE A1 4003219	10-03-94 02-05-91 17-07-91 26-01-94 21-06-91 23-02-93 08-08-91